PUB-NO:

CH000622618A5

DOCUMENT-IDENTIFIER:

CH 622618 A5

TITLE:

Method and measuring instrument for measuring

the pH of

gases in aqueous solutions, and application of

the method

PUBN-DATE:

April 15, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WAGNER, HANS-RUDOLF

CH

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CENDRES & METAUX SA

CH

APPL-NO:

CH01059776

APPL-DATE:

August 20, 1976

PRIORITY-DATA: CH01059776A (August 20, 1976)

INT-CL (IPC): G01N027/26, B01D053/34

EUR-CL (EPC): G01N033/00; G01N027/416

US-CL-CURRENT: 95/9

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=0> Withdrawal of the gases which are to be measured, e.g. because of environmental pollution, from the mains is effected

by means of a small suction blower which passes the small amount of gas withdrawn through the gas distribution tube (5). The gas leaves the

through the distribution orifices (6) and the bottom orifice (15). The

pressure must be higher than the static pressure of the water column in

measuring vessel (3). The outflowing gas is mixed by means of the mixer (8)

with the water (7) in the measuring vessel (3). After a relatively short time,

the pH of the water is measured. This is used to determine the dosage

neutralising these pollutants in the gas main stream which, e.g., is

scrubbed

in a scrubber. In a predetermined time, based on the weight of gas drawn off $% \left(1\right) =\left(1\right) +\left(1\right$

per unit time, the concentration of the acid and/or alkali fractions in the gas

is determined. The measuring probe (10) immersed in the water (7) measures the

pH electronically with the aid of the measuring amplifier (13). The pH measuring instrument can be used for flowing or non-flowing alkaline or acidic

gases which are allowed to be passed directly into the water. Apart from the $\ensuremath{\mathsf{A}}$

measuring probe (10) and the measuring amplifier (13), the pH measuring instrument does not require any sensitive, expensive ancillary instruments. It

is always available and designed for continuous operation. It requires no

maintenance, as the pH measuring instrument is not subject to wear. By means $\frac{1}{2}$

of the pH measuring instrument it is possible for all the commands required in $% \left(1\right) =\left(1\right) +\left(1\right) +\left($

industrial use to be issued by the measuring amplifier. The measuring instrument requires only a water supply and outlet and electric power. <IMAGE>



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHÄ

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.3:

G 01 N

27/26 53/34

B 01 D

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT AS

(II)

622 618

(21) Gesuchsnummer:

10597/76

(73) Inhaber: Cendres & Métaux S.A., Biel/Bienne

(22) Anmeldungsdatum:

20.08,1976

(72) Erfinder:

Hans-Rudolf Wagner, Port

(24) Patent erteilt:

15.04.1981

(45) Patentschrift veröffentlicht:

15.04.1981

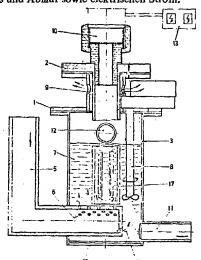
Vertreter:

Dr.-Ing. Hans A. Troesch, Zürich

(54) Verfahren und Messgerät zum Messen des pH-Wertes von Gasen in wässrigen Lösungen sowie Anwendung des Verfahrens.

57) Die Entnahme der, z.B. wegen Umweltverschmutzung, zu messenden Gase aus der Hauptleitung er-folgt mittels einem kleinen Absauggebläse, welches die entnommene, kleine Gasmenge durch das Gasverteilrohr (5) führt. Das Gas verlässt dieses durch die Verteilöffnungen (6) und die Bodenöffnung (15). Der Gasdruck muss höher sein als der statische Druck der Wassersäule im Messgefäss (3). Das ausströmende Gas wird mittels Mischer (8) mit dem Wasser (7) im Messgefäss (3) gemischt. Nach relativ kurzer Zeit wird der pH-Wert des Wassers gemessen. Danach wird die Dosierung zum Neutralisieren dieser Schadstoffe im Gashauptstrom, der z.B. in einem Wäscher gewaschen wird, bestimmt. In einer vorbestimmten Zeit wird aufgrund der abgesaugten Gasgewichtsmenge pro Zeiteinheit die Konzentration der Säure- und/oder Lau-genanteile im Gas bestimmt. Die im Wasser (7) eingetauch-te Messsonde (10) misst elektronisch den pH-Wert mit Hilfe des Messwertverstärkers (13). Das pH-Messgerät kann für strömende oder ruhende alkalische oder saure Gase, welche direkt in das Wasser geleitet werden dürfen, verwendet werden. Das pH-Messgerät benötigt, ausser der Messsonde (10) und dem Messverstärker (13) keine empfindlichen, teuren Zusatzgeräte. Es ist jederzeit betriebsbereit und für den Dauerbetrieb bestimmt. Es verlangt keine Wartung, da das pH-Messgerät keinem Verschleiss unterworfen wird. Mit dem pH-Messgerät können

vom Messverstärker sämtliche technisch gewünschten Befehle erteilt werden. Es benötigt nur einen Wasseranschluss und Ablauf sowie elektrischen Strom.



PATENTANSPRÜCHE

- Quasi kontinuierliches Verfahren zum Messen des pH-Wertes von Gasen in wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine vorbestimmte Gasmenge durch eine vorbestimmte Wassermenge leitet und mindestens am Ende dieses Extraktionsvorganges elektronisch den pH-Wert des Wassers misst.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wassermenge mittels eines Überlaufs festlegt und in diese das zu reinigende Gas während einer festgelegten Zeit durchströmen lässt, wobei man vorzugsweise die beiden Medien durchmischt.
- pH-Messgerät mit Sonde zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine chargenweise füllbare Wasserkammer, in deren Bodenbereich ein das Gas führendes Rohr mündet.
- 4. Messgerät nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr mit mindestens annähernd nach oben weisenden Öffnungen versehen ist sowie vorzugsweise mit einem Rohrabschluss, der im Bodenbereich offen ist.
- Messgerät nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Fühler der Sonde in die Wasserkammer ragt und vorzugsweise von einem unten offenen Schutzrohr umgeben ist.
- 6. Messgerät nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, Fig. 2 ein dass das Schutzrohr und der Fühler bis an das gasführende Rohr 25 II der Fig. 3. herangeführt sind. Fig. 3 ein
- Messgerät nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen in die Wasserkammer eintauchenden Rührer.
- Messgerät nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das gasführende Rohr und der Frischwasserstutzten auf sich gegenüberliegenden Seiten der Wasserkammer einmünden.
- Messgerät nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Überlaufstutzen an der Wasserkammer.
- 10. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 in Anlagen mit Rauchgasreinigung.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein quasi kontinuierliches Verfahren zum Messen des pH-Wertes von Gasen in wässrigen Lösungen sowie eine Anwendung des Verfahrens.

Aufgrund der immer strenger werdenden Vorschriften bezüglich Reinheitsgrad, der, insbesondere von chemischen Prozessen herrührenden, in die Atmosphäre ausströmenden Gase, ist man gezwungen, feinere und speziell quasi kontinuierliche oder kontinuierliche Messmethoden zu entwickeln, die der fortlaufenden Überwachung dienen und sicherstellen, dass nicht infolge Pannen während längerer Zeit ungereinigte oder nach den Vorschriften nicht genügend gereinigte Gase in die Atmosphäre entweichen.

Die Emissionswerte von vor allem optisch nicht wahrnehmbaren säurehaltigen Abgasen, z.B. von Rauchgasen von Verbrennungsöfen, werden über kurz oder lang in einem Gesetz eindeutig festgehalten werden. Schon seit langem wird nach einem Verfahren gesucht, das die Möglichkeit bietet, Schadstoffe mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand rasch und sicher zu messen, bzw. zu überwachen.

Alle, z.B. bei einer Verbrennung dabei frei werdenden Schadstoffe müssen automatisch unschädlich gemacht, bzw. gereinigt und chemisch neutralisiert an die Umwelt abgegeben werden. Insbesondere müssen die frei werdenden, in der Regel säurehaltigen Gase neutralisiert werden. Die dazu notwendige Neutralisationsanlage soll nur wenn notwendig ihre Funktionen aufnehmen, d.h. innerhalb eines wählbaren Toleranzfeldes einbzw. ausschalten. Zur Kontrolle soll auf einem Mehrpunktschreiber u.a. der pH-Wert im Rauchgas vor und nach der chemischen Neutralisation registriert werden.

Die dazu notwendigen Mess- und Regelgeräte müssen so konzipiert sein, dass quasi kontinuierlich gemessen und registriert werden kann. Die pH-Messgeräte müssen direkt an allen zu messenden Orten eingesetzt werden können.

Diese Geräte sollen so ausgebildet sein, dass sie auch für andere Anlagen, d.h. universell, eingesetzt werden können.

Da bisher keine industriell anwendbare quasi kontinuierlich oder kontinuierlich messende pH-Meter für Gase bekannt geworden sind, bezweckt die vorliegende Erfindung die Schaffung 10 eines quasi kontinuierlichen Verfahrens zum Messen des pH-Wertes von Gasen in wässrigen Lösungen sowie eines pH-Messgerätes, um dieses Verfahren durchführen zu können.

Das erfindungsgemässe, quasi kontinuierliche Verfahren zum Messen des pH-Wertes von Gasen in wässrigen Lösungen 15 zeichnet sich dadurch aus, dass man eine vorbestimmte Gasmenge durch eine vorbestimmte Wassermenge leitet und mindestens am Ende dieses Extraktionsvorganges elektronisch den pH-Wert des Wassers misst.

Die Erfindung wird anschliessend beispielsweise anhand 20 einer Zeichnung erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Ansicht eines pH-Messgerätes mit strichpunktiert angedeuteter Sonde,

Fig. 2 einen Schnitt durch das Gerät gemäss Schnittlinie II—II der Fig. 3.

Fig. 3 eine Aufsicht auf das Gerät gemäss Fig. 1 im Ausschnitt.

Das in den Fig. 1 bis 3 dargestellte pH-Messgerät weist ein Messgefäss 3 auf mit einem als Flansch 1 ausgebildeten oberen Abschluss, welcher Flansch 1 Träger einer Sondenhalterung 2 ist. In den unteren Teil des Messgefässes 3 mündet ein Gasverteilrohr 5, das mit der Gasentnahmestelle (nicht dargestellt) verbunden ist. Dieses Verteilrohr 5 ist mit nach oben mündenden Verteilöffnungen 6 versehen. Das Rohr 5 ist an seinem 5 Ende geschlossen, weist jedoch eine Bodenöffnung 15 auf, durch welche im Betrieb das zu untersuchende Gas ebenfalls ausströmt, wie dies durch einen entsprechenden Pfeil dargestellt ist.

In der Sondenhalterung 2 steckt eine Messonde 10 bekannter Bauart, welche durch ein Rohr 17 ummantelt ist, wobei im
unteren Teil des Rohres Längsschlitze 18 vorgesehen sind, um
eine gute Umspülung des Messondenfühlers sicherzustellen. Die
Messonde ist, wie strichpunktiert symbolisch dargestellt, mit
einem Messwertverstärker 13 verbunden.

Die Zufuhr des Frischwassers, welches für die Messung benötigt wird, erfolgt über ein Magnetventil 4 und eine diesem folgende Frischwasserzufuhrleitung 11. Das Wasser gelangt ins Innere des Messgefässes 3, in welchem zum raschen Durchmischen des Gases und des Wassers ein Mischer 8 angeordnet ist.
 Im oberen Teil des Messgefässes 3 ist ein Wasserüberlauf 12 vorgesehen, während das ausströmende Gas nach dem Durchströmen des Wassers durch Gasaustrittsöffnungen 9 abziehen kann. Das beschriebene pH-Messgerät kann wie folgt betrieben werden:

Vorgängig jeder Messung wird das Gerät mit neutralem Frischwasser, das über das Magnetventil 4 und den Zufuhrstutzen 11 in das Messgefäss 3 gelangt, einige Sekunden durchgespült. Das durch das Gerät durchgeflossene Spülwasser fliesst durch den Wasserüberlauf 12 ab. Nun wird das pH-Messgerät mit im Gerät verbleibendem neutralem Frischwasser angefüllt. Der Rhythmus des Durchspülens und der Messperiode inkl. das Füllen des Gerätes mit Wasser zum Messen wird durch ein Zeitrelais gesteuert, das unter anderem auch das Magnetventil 4 betätigt.

Beim geschilderten Verfahren wird nun in dieser vorbestimmten Wassermenge eine vorbestimmte Menge des zu untersuchenden Gases geleitet, aus welchem die gewollten Komponenten durch das Wasser ausgewaschen werden und mithin im Wasser verbleiben. Es betrifft dies saure und basische Stoffe, wie beispielsweise Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, Salzsäure und Fluorwasserstoff, um die hauptsächlichsten zu nennen. In diesem Sinne wird über eine gesteuerte Zeit mit bekannter Durchsatzmenge/Zeiteinheit Gas in das bekannte, konstante Wasservolumen geleitet.

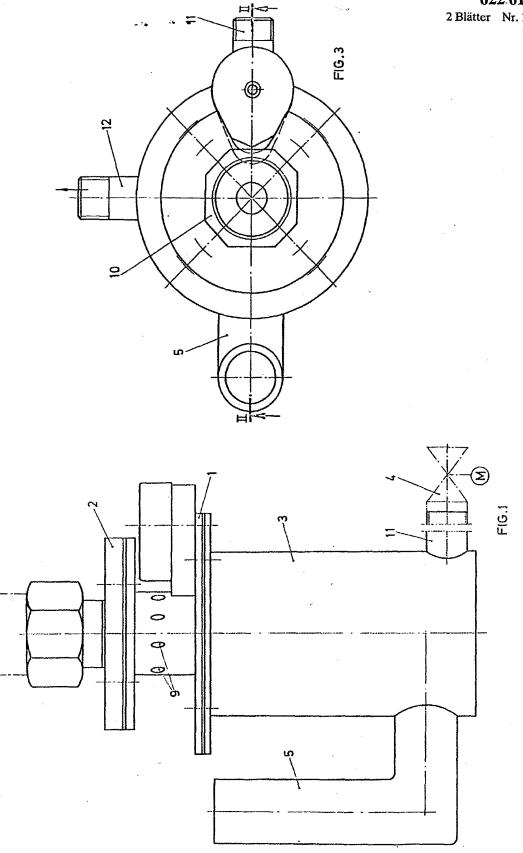
Die Entnahme der zu messenden Gase aus der Hauptleitung erfolgt in bekannter Weise mittels einer trichterähnlichen Einrichtung oder einem kleinen Absauggebläse, welches die entnommene, relativ kleine Gasmenge durch das Gasverteilrohr 5 führt, welches Rohr das Gas durch die Verteilöffnungen 6 und die Bodenöffnung 15 verlässt. Der Gasdruck muss natürlich höher sein als der statische Druck der Wassersäule im Messgefäss 3. Das ausströmende Gas wird mit Hilfe des Mischers 8 intensiv mit dem Wasser 7 im Messgefäss 3 gemischt, wobei nach relativ kurzer Zeit der pH-Wert des Wassers gemessen und danach die Dosierung zum Neutralisieren dieser Schadstoffe im Gashauptstrom, der z.B. in einem Wäscher gewaschen wird, bestimmt wird. Es wird mithin in einer vorbestimmten Zeit aufgrund der aus dem Gashauptstrom abgesaugten, bekannten 20 betrieb bestimmt. Gasgewichtsmenge pro Zeiteinheit die Konzentration der Säure-und/oder Laugenanteile im Gas bestimmt. Die im Wasser 7 eingetauchte Messonde 10 misst elektronisch den pH-Wert mit Hilfe des Messwertverstärkers 13 auf konventionelle Art. Von diesem Messwertverstärker 13 können nun alle gewünschten Registrier- oder Regelungsfunktionen ausgeführt werden.

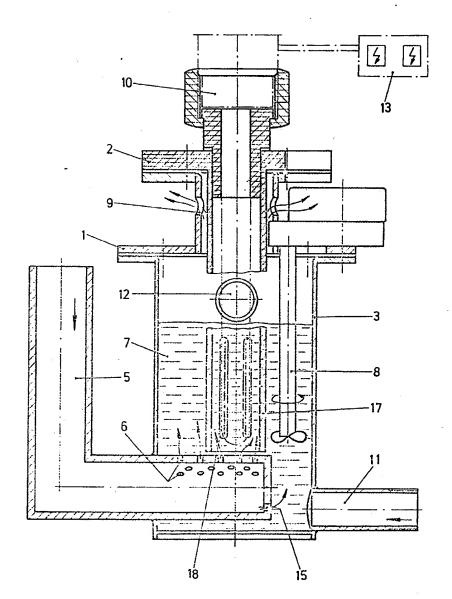
Der ganze Vorgang wiederholt sich periodisch, nach einigen Sekunden, indem jeweils das verschmutzte Wasser im Messgefäss 3, wie erläutert, ausgestossen und durch frisches ersetzt wird, worauf die nächste Messung im erläuterten Sinne durchgeführt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, sich rasch ändernde pH-Werte in den Gasen sofort zu erkennen, was durch diese einstellbare periodische Wiederholung des Vorganges infolge der dadurch erreichten grossen Sensibilität und guten Präzision der Messwerte gewährleistet wird.

Die Vorteile eines derartigen pH-Messgerätes sind die folgenden:

- Der Hauptvorteil liegt darin, dass das pH-Messgerät für strömende oder ruhende alkalische oder saure Gase, welche direkt in das Wasser geleitet werden dürfen, verwendet werden
- Das pH-Messgerät benötigt, ausser der Messsonde 10 und dem Messverstärker 13 keine empfindlichen, teuren Zusatzgeräte.
- Das Gerät ist jederzeit betriebsbereit und für den Dauerge betrieb bestimmt.
- Es verlangt keine Wartung, da das pH-Messgerät keinem Verschleiss unterworfen wird.
- Mit dem pH-Messgerät können vom Messverstärker sämtliche technisch gewünschten Befehle erteilt werden.
- Das pH-Messgerät benötigt nur einen Wasseranschluss und Ablauf sowie elektrischen Strom.

.618 2 Blätter Nr. 1*





Fíg.2